

05;11;12

## **Спектроскопия упругого отражения электронов для количественного элементного анализа поверхности твердого тела**

© В.П. Пронин, И.И. Хинич, И.А. Чистотин

Российский государственный педагогический университет  
им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию 7 февраля 2008 г.

Предложен и апробирован метод неразрушающего анализа элементного состава неупорядоченной поверхности твердого тела с разрешением по глубине в наноразмерном диапазоне на основе изучения пространственных распределений упруго отраженных электронов.

PACS: 79.20.Nx

Развитие исследований наноразмерных систем требует совершенствования методом их диагностики, в частности диагностики элементного состава. Традиционным методом такой диагностики является метод Оже-спектроскопии, который зачастую обеспечивает лишь качественную информацию о поверхности твердого тела. В настоящей работе обсуждается оригинальная методика количественной диагностики элементного состава неупорядоченной поверхности твердого тела, основанная на исследовании пространственных распределений электронов, упруго отраженных твердым телом.

В области энергий  $E > 100$  eV упругое отражение электронов твердым телом определяется их упругим рассеянием на отдельных атомах, сечение которого является быстро изменяющейся функцией атомного номера рассеивающего атома, энергии электронов и угла рассеяния [1,2]. Одним из экспериментальных фактов, подтверждающих приведенные утверждения, является эффект отдачи, который также может применяться для элементного анализа [3,4], однако требует использования спектрометров с высоким разрешением  $\Delta E/E < 0.01\%$ , что вызывает очевидные экспериментальные проблемы. Предлагае-

мая в работе методика допускает проведение исследований элементного состава образцов в спектрометрах со средним разрешением  $\Delta E/E \sim (0.1-0.5)\%$ , что может быть достаточно просто реализовано в устройствах типа растровых электронных микроскопов.

Интенсивность потока упруго отраженных электронов в узком телесном угле для однокомпонентных твердых тел описывается выражением:

$$I(\theta, \varphi) = I_0 \cdot r_\theta(\theta, \varphi) \cdot \Delta\Omega, \quad (1)$$

где  $I_0$  — интенсивность первичного электронного пучка,  $\Delta\Omega$  — телесный угол, в который регистрируют упруго отраженные электроны,  $\varphi, \theta$  — углы входа и рассеяния электронов,  $r_\theta(\theta, \varphi)$  — дифференциальный коэффициент упругого отражения электронов, который для неупорядоченной поверхности определяется по формуле [1]:

$$r_\theta(\theta, \varphi) = (1 - P(\alpha)) \cdot (1 - P(\varphi)) \cdot \frac{\lambda \cdot n \cdot \sigma_{el}}{\left(1 + \frac{\cos \varphi}{\cos \alpha}\right)} \cdot \sum_{i=1}^{\infty} W_i S_i(\theta). \quad (2)$$

Здесь  $\alpha = \pi - \theta - \varphi$  — угол выхода электронов,  $P(\alpha), P(\varphi)$  — вероятности поверхностных потерь,  $\lambda$  — длина свободного пробега в веществе:  $\lambda = \lambda_{el}\lambda_{in}/(\lambda_{el} + \lambda_{in})$ , где  $\lambda_{el}$  и  $\lambda_{in}$  — длины свободных пробегов до неупругого и упругого соударений,  $n$  — концентрация рассеивающих центров,  $\sigma_{el}$  — интегральное сечение упругого рассеяния,  $W_i$  определяет вероятность выхода электронов в вакуум после  $i$ -кратного рассеяния,  $S_i(\theta)$  — нормированная вероятность рассеяния электронов на угол  $\theta$  при  $i$ -кратном рассеянии.

Для многокомпонентных твердых тел дифференциальный коэффициент упругого отражения имеет вид:

$$r_\theta(\theta, \varphi) = \frac{(1 - P(\varphi)) \cdot (1 - P(\alpha))}{\left(1 + \frac{\cos \varphi}{\cos \alpha}\right)} \cdot \lambda \cdot \sum_z n_z \sigma_{elz} \sum_i W_i S_i(\theta), \quad (3)$$

при этом  $\lambda_{el}^{-1} = \sum_z n_z \sigma_{elz}$ , где  $n_z$  — концентрация  $z$ -ой компоненты,  $\sigma_{elz}$  — соответствующее ей интегральное сечение упругого рассеяния.

Использование выражения (3) для определения концентраций  $n_z$  затруднено из-за нелинейности этого выражения относительно неизвестных концентраций. В связи с этим в настоящей работе исследуется

возможность применения для задач спектроскопии модифицированной модели однократного упругого рассеяния, в которой:

$$r_{\theta}(\theta, \varphi) = \frac{(1 - P(\varphi)) \cdot (1 - P(\alpha))}{\left(1 + \frac{\cos \varphi}{\cos \alpha}\right)} \cdot \lambda \cdot \sum_z n_z \frac{d\sigma_{el}(\theta)}{d\Omega}, \quad (4)$$

где

$$\lambda_y^{-1} = \sum_z n_z \cdot 2\pi \int_{\theta_0}^{\pi} \frac{d\sigma_{el}(\theta)}{d\Omega} \cdot \sin \theta \cdot d\theta.$$

Интегрирование не по всему интервалу изменения  $\theta$  соответствует тому, что „разрешается“ выход в качестве упруго отраженных электронов, испытавшим кратное упругое рассеяние в диапазоне углов  $[0, \theta_0]$ . Математически такой косвенный учет кратного рассеяния приводит к росту  $\lambda$  и к пропорциональному росту абсолютной интенсивности упругого рассеяния в узком телесном угле  $r_{\theta}(\theta, \varphi)$  при всех  $\theta$ . Сравнение результатов расчетов по такой модифицированной модели с расчетами по модели кратного рассеяния показало, что при нормальном угле падения первичного пучка ( $\varphi = 0$ ) выбор  $\theta_0 = \pi/2$  обеспечивает определение  $r_{\theta}(\theta)$  (для больших углов рассеяния) и интегрального коэффициента  $r$  с погрешностью не более 10% в широком диапазоне энергий для различных веществ.

Рассмотрим процедуру определения концентраций многокомпонентного образца на примере образца, состоящего из двух известных элементов. В этом случае отношение интенсивностей потока упруго отраженных электронов в узком телесном угле  $I(\theta_2)/I(\theta_1)$  для двух углов рассеяния при нормальном угле падения первичного пучка в модели однократного рассеяния не зависит от  $\lambda$  и может быть представлено в виде:

$$\frac{I(\theta_1)}{I(\theta_2)} = \frac{(1 - P(\pi - \theta_1)) \left(1 + \frac{1}{\cos(\pi - \theta_2)}\right) \left(n_1 \frac{d\sigma_{el1}(\theta_1)}{d\Omega} + n_2 \frac{d\sigma_{el2}(\theta_1)}{d\Omega}\right)}{(1 - P(\pi - \theta_2)) \left(1 + \frac{1}{\cos(\pi - \theta_1)}\right) \left(n_1 \frac{d\sigma_{el1}(\theta_2)}{d\Omega} + n_2 \frac{d\sigma_{el2}(\theta_2)}{d\Omega}\right)}, \quad (5)$$

где  $n_1$  и  $n_2$  — неизвестные концентрации рассеивающих центров,  $d\sigma_{el1}(\theta)/d\Omega$ ,  $d\sigma_{el2}(\theta)/d\Omega$  — дифференциальные сечения упругого рассеяния для атомов, соответственно, 1-го и 2-го элемента. Вероятности поверхностных потерь  $P(\varphi)$  легко определить из зависимости интенсивности пучка упруго отраженных электронов, рассеянных на определенный угол, от угла падения электронов на поверхность образца. Измеряя

Энергия электронов $E$ , eV	$n(\text{As})$ , 1/nm <sup>3</sup>	$n(\text{S})$ , 1/nm <sup>3</sup>	$\lambda$ , nm
250	7	44	0.5
500	7.2	43	0.9
1000	16	23	1.8
1500	17	22	2.8

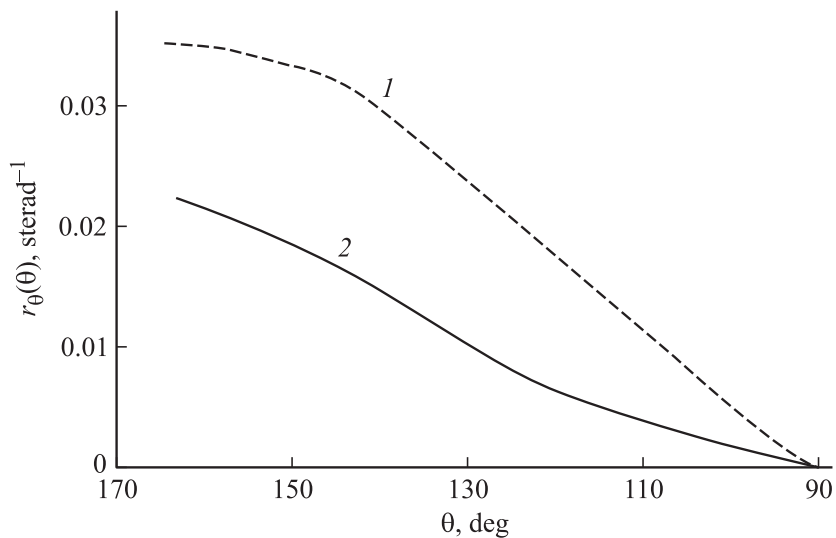
$I(\theta_1)$  и  $I(\theta_2)$ , можно напрямую определить отношение концентраций компонентов образца  $n_1/n_2$ . Зная объемную плотность  $\rho$  двухкомпонентного образца  $\rho = n_1 \cdot m_1 + n_2 \cdot m_2$ , где  $m_1$  и  $m_2$  — известные массы атомов, определяются абсолютные концентрации  $n_1$  и  $n_2$ . Подставляя значения концентраций  $n_1$ ,  $n_2$  в (4), можно определить  $\lambda$  системы и, соответственно,  $\lambda_{in}$ .

Отметим, что в эксперименте целесообразно измерять интенсивности при больших углах рассеяния, для которых, с одной стороны, лучше работает модифицированная модель однократного рассеяния, а с другой стороны, глубина анализа близка к определяемой по данной методике длине свободного пробега электронов.

Модифицированная модель однократного упругого рассеяния является первым приближением при определении концентраций компонент и длины свободного пробега электронов. Подстановка полученного значения  $\lambda$  в (3) позволяет уточнить значения концентраций  $n_1$ ,  $n_2$ .

Рассмотренная выше методика была использована при изучении высокоомных полупроводников  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Все экспериментальные исследования проводились в разработанном нами оригинальном спектрометре, который совмещал в одном измерительном пространстве квазисферический двухсеточный анализатор электронов для измерения интегральных характеристик и анализатор электронов в узком телесном угле для измерения абсолютных значений  $r_\theta(\theta)$ . Экспериментальный прибор собран на базе сверхвысоковакуумной установки УСУ-4. Все исследования проводились в вакууме не хуже  $10^{-7} - 10^{-8}$  Па.

На рисунке представлены некоторые из измеренных в эксперименте распределений  $r_\theta(\theta)$  для  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Для расчета концентраций и длин свободного пробега электронов по формулам (5) и (4) использованы теоретические дифференциальные сечения упругого рассеяния электронов на атомах As и S [5]. Результаты соответствующих расчетов



Пространственные распределения упруго отраженных электронов для  $\text{As}_2\text{S}_3$  при  $\varphi = 0$ . Энергия электронов  $E$ , eV: 1 — 500, 2 — 1000.

приведены в таблице. Видно, что варьирование энергии электронов от 0.25 до 1.5 keV позволяет изменять глубину анализа от 0.5 до 3 nm. Как оказалось, приповерхностная область образца толщиной  $\sim 0.6$  nm обогащена серой, что, возможно, объясняется образованием в данной области полисульфидных структур. Склонность серы к формированию цепочек  $\dots\text{S}-\text{S}-\text{S}\dots$  хорошо известна из химических исследований [6] и реализуется в условиях отклонения от стехиометрии в разупорядоченных (частично аморфизированных) структурах. Начиная с глубины  $\sim 0.9$  nm, состав исследованного образца близок к стехиометрическому.

Таким образом, предложенный метод спектроскопии упругого отражения электронов позволяет производить актуальные исследования элементного состава поверхности твердого тела в наноразмерном диапазоне. По сравнению с традиционными данный метод обеспечивает неразрушающий контроль элементного состава поверхности образца с разрешением по глубине.

## Список литературы

- [1] *Бронштейн И.М., Пронин В.П., Хинич В.П., Чистотин И.А.* // Изв. РГПУ им. А.И. Герцена, сер. физическая. 2006. № 6 (15). С. 151–165.
- [2] *Jablonski A.* // *Progress in Surface Science*. 2003. V. 74. P. 357–374.
- [3] *Макаров В.В., Игонин С.И.* // *Письма в ЖТФ*. 1987. Т. 13. С. 1043.
- [4] *Orosz G.T., Gergely G., Menyhard M., Toth J., Varga D., Lesiak B., Jablonski A.* // *Surface Science*. 2004. V. 566–568. P. 544–548.
- [5] *Powell C.J., Jablonski A.* *Standard Reference Data Program Database 64.* / National Institute of Standards and Technology. Gaithersburg. MD. 2003.
- [6] *Гурвич А.М.* *Введение в физическую химию кристаллофосфоров.* М.: Высшая школа. 1982. 367 с.